Ueber

Dibrommaleïnsäureanhydrid

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Martin Reinbeck
aus Torgau (Prov. Sachsen).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der Promotion: 1. August 1910.

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**
Prof. Dr. **Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstrasse 39.

Meinen Eltern.

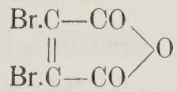
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0164

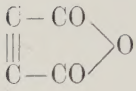
Theoretischer Teil.

Die Reaktionen der ungesättigten aliphatischen Dikarbonsäureanhydride vom Typus des Maleinsäureanhydrids sind bis jetzt im Vergleich zum Phthalsäureanhydrid und seinen Homologen noch wenig eingehend untersucht worden. Es mag dies zum Teil daran liegen, daß ihre Derivate niedrig schmelzen und daher ihre Verarbeitung geringe Aussichten auf die Gewinnung kristallisierter Produkte liefert, zum Teil aber daran, daß die Homologen des Maleinsäureanhydrids ziemlich schwer zugänglich sind.

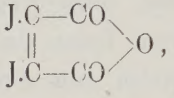
Von den Substitutionsprodukten läßt sich die Dibrommaleinsäure verhältnismäßig leicht aus der bequem zugänglichen Mucobromsäure darstellen, und so wurde das Dibrommaleinsäureanhydrid



als Ausgangsmaterial für die vorliegende Studie gewählt. Der wichtigste Versuch bezweckte die Eliminierung der beiden Halogenatome, wobei eine lediglich aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehende Verbindung, nämlich das Anhydrid der Acetylendikarbonsäure zu erwarten war:

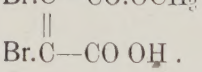


Allein alle nach dieser Richtung unternommenen Versuche blieben resultatlos, selbst als anstatt des Dibrommaleinsäureanhydrids die entsprechende Jodverbindung verwendet wurde,



die ohne Schwierigkeit durch doppelte Umsetzung des Bromkörpers mit Jodnatrium erhalten wurde.

Die weiteren mit dem Dibrommaleinsäureanhydrid angestellten Versuche betrafen zunächst das Verhalten gegen Alkohole. Methylalkohol wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung addiert, wobei sich Dibrommaleinsäuremonomethylester bildet:



In ähnlicher Weise entsteht aus Maleinsäureanhydrid schon durch kurzes Kochen mit Alkohol die Maleinäthylestersäure[1], während man Bernsteinsäureanhydrid aus heißem Alkohol unverändert zurückerhält und erst durch längeres Kochen mit alsolutem Alkohol in den Bernsteinsäuremonoäthylester überführen kann.

---

1. Shield, Journ. chem. Soc. 59. 740.

Ebenso leicht entsteht aus dem Dijodmaleinsäureanhydrid und Methylalkohol der Monomethylester, der in Gegensatz zu dem Anhydrid weiß aussieht. Die Farbe des Anhydrids ist daher wohl in seiner ringförmigen Struktur begründet, denn auch die Dijodmaleinsäure, die bei längerem Aufbewahren des Anhydrids an der Luft entsteht, ist ungefärbt.

Von besonderem Interesse schien es, die Einwirkung des Malonesters auf das Dibrommaleinsäureanhydrid zu studieren, da verhältnismäßig wenige Untersuchungen über die Reaktion zwischen Säureanhydriden und Verbindungen mit einer sauren Methylengruppe bekannt geworden sind. Am eingehendsten ist bis jetzt die Einwirkung von Essigsäureanhydrid untersucht worden, insbesondere auf Acetessigester[2 3 4], Benzoylessigester[4 5], Oxalessigester[2 5], Benzoylaceton[4 6], Cyanessigester[7], Malonester[4], Dimethyl- und Phenylhydroresorcin[4]. Es entstehen hierbei im allgemeinen die Acetylderivate der betreffenden Verbindungen, und zwar nach den Untersuchungen von Dieckmann und Stein[4] die O-Verbindungen bei Ausschluß von Alkali als Kondensationsmittel, bei Anwesenheit desselben, insbesondere als Natriumacetat die C-Verbindungen. Analog verläuft auch die Reaktion zwischen Benzoesäureanhydrid und Benzoylessigester[5].

---

2. U. Nef, Ann. 276, 212 (1893).
3. v. Pechmann, Ann. 278, 223 (1894).
4. Dieckmann und Stein, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3370 (1904).
5. Bernhard, Ann. 282, 171 (1894).
6. U. Nef, Ann. 277, 64 (1893).
7. Dieckmann und Breest, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3384 (1904).

Von Dikarbonsäureanhydriden sind bis jetzt lediglich das Phtalsäureanhydrid und das Kamphersäureanhydrid hinsichtlich ihrer Einwirkung auf Malonester und Acetessigester untersucht. Schon vor längerer Zeit konnte Gabriel[8] zeigen, daß sich aus Phtalsäureanhydrid und Malonester unter dem Einfluß von trocknem Natriumacetat beim Erhitzen auf 150° o-Tribenzoylenbenzol und ein Körper von der Zusammensetzung $C_9H_6O_2$ bildet, der jedoch später nicht wieder in reinem Zustande erhalten werden konnte. Behandelt man Acetessigester in der gleichen Weise mit Phtalsäureanhydrid, so entstehen o-Tribenzoylenbenzol und Phtalaconkarbonsäureester $C_{24}H_{16}O_4$[9]. Der Verlauf dieser Reaktionen und die Konstitution der dabei entstehenden Körper, außer dem Tribenzoylenbenzol

$$C_6^{VI}(C_7H^4O)_3$$

harren jedoch noch der Aufklärung.

Wesentlich anders verlaufen die Kondensationsvorgänge zwischen Phtalsäureanhydrid einerseits und Malonester bezw. Acetessigester andererseits, wenn man die Natriumverbindungen der letzteren verwendet.

So erwähnt A. Michael[10], daß sich Anhydride zweibasischer Säuren in alkoholischer Lösung leicht mit Natriummalonester und Natriumacetessigester zu Salzen von Ketonsäuren vereinigen.

Als Beispiel führt er die Reaktion zwischen Phtalsäure-

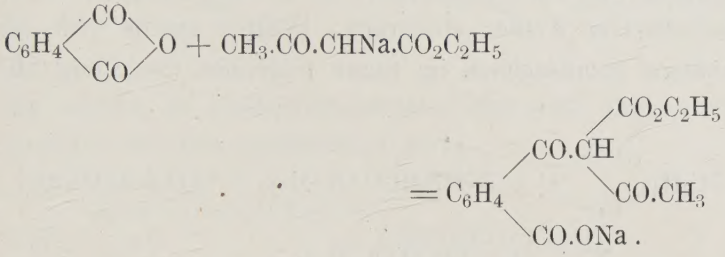
---

8. Ber. d. d. chem. Ges. 16, 925 (1883); 17, 1396 (1884).

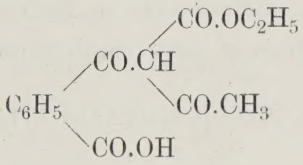
9. Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1389 (1884).

10. Am. chem. Journ. 9, 124—129 (1887); J. pr. Ch. (2) 35, 452 (1887).

anhydrid und Natriumacetessigester an, die zur Bildung des Natriumsalzes des Phtalylacetessigesters nach folgender Gleichung führen soll:



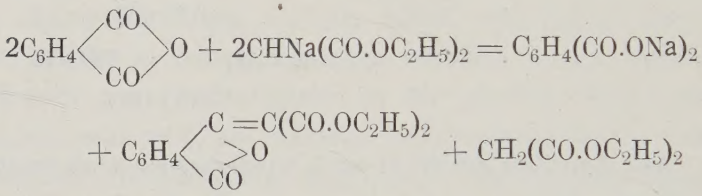
Aus dem Salz erhielt er nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol und Ansäuern die flüssige freie Säure, die die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_6$ besaß, und der er die Konstitution:



beilegt. Leider fehlen jedoch in dieser Mitteilung die Ergebnisse der Analyse der freien Säure sowohl, als des Salzes, und insbesondere der Nachweis, daß dem Phtalylacetessigester wirklich die angenommene Struktur zukommt. Auch späterhin ist Michael auf diese vorläufige Mitteilung nicht wieder zurückgekommen.

Jedenfalls führt die Reaktion zwischen inneren Säureanhydriden und den Natriumverbindungen des Acetessigesters und des Malonesters keineswegs immer zu Ketonsäuren, sondern sie verläuft unter Umständen sogar ziem-

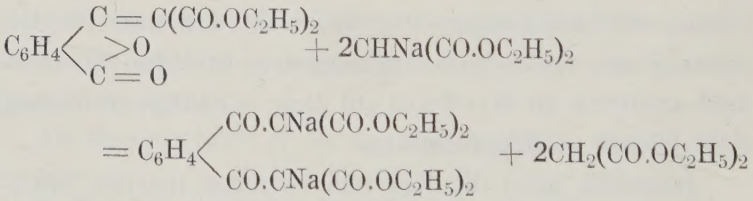
lich kompliziert, wie die eingehende Untersuchung der Reaktion zwischen Phtalsäureanhydrid und Malonester durch W. Wislicenus[11] gezeigt hat. Dieser ließ Phtalsäureanhydrid auf eine Suspension von Natriummalonester in alkoholfreiem Aether einwirken. Hierbei spielte sich die Reaktion hauptsächlich im Sinne folgender Gleichung ab:



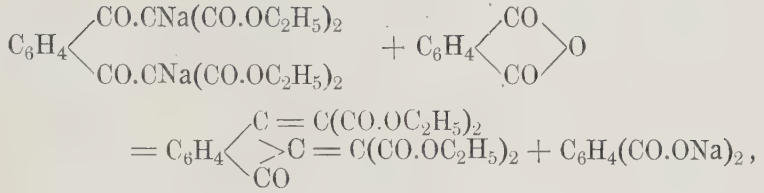
unter Bildung von phtalsaurem Natrium, Phtalylmalonester und Regenerierung von Malonester. Ein Teil des gebildeten Phtalylmalonesters addiert sich an Natriummalonester und gibt wahrscheinlich zwei isomere Verbindungen

$$C_6H_4 : C_2O_2[CNa(CO.OC_2H_5)_2]_2,$$

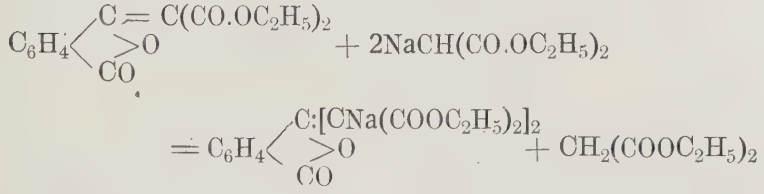
von denen die eine durch Phtalsäureanhydrid in den Phtaloxyldimalonester übergeht:

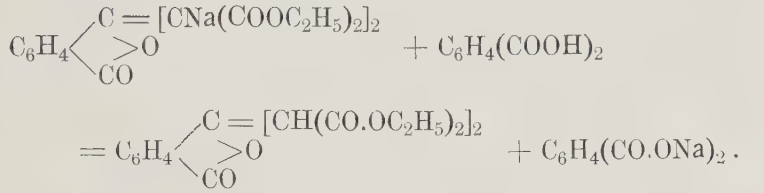


11. Ann. 242, 88 (1887). — (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. München, 14, 217—225 (1884).

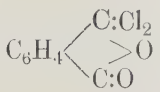


die andere in Phtalyldimalonester, der aber nur in sehr geringen Mengen nachweisbar war:



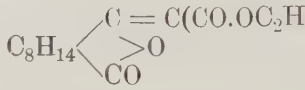


In der ersten Phase der Reaktion zwischen Phtalsäureanhydrid und Malonester wird also nicht das ätherartig gebundene Sauerstoffatom, sondern der „Karbonyl"-Sauerstoff durch den Rest $= C(CO.OC_2H_5)_2$ ersetzt, und es entstehen dieselben Verbindungen, wie sie von Wislicenus auch bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Phtalyldichlorür, dem ja unzweifelhaft die asymmetrische Sturktur:

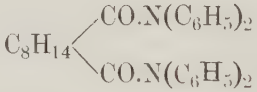


zukommt, gewonnen wurden. Die asymmetrische Struktur des Phtalylmalonesters konnte einwandsfrei festgestellt werden.

Auffallend ist es, daß auch die Reaktion zwischen Kamphersäureanhydrid und Natriummalonester, die Winzer[12] auf Veranlassung von J. Wislicenus studierte, asymmetrisch verläuft. Es entsteht dabei, ebenso wie aus Kampherchlorid der Kampherylmalonester:



Es ist dies interessant, da Kamphersäurechlorid, wie es durch Behandeln von Kamphersäure mit Phosphorpentachlorid erhalten wird, anscheinend symmetrische Struktur besitzt, denn es gibt mit Diphenylamin ein Tetraphenylkamphoramid[13]



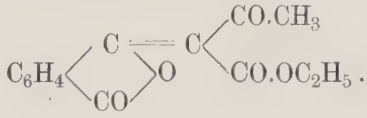
Phtalsäureanhydrid sowohl als auch Kamphersäureanhydrid liefern also bei der Einwirkung von Natriummalonester dieselben asymmetrischen Verbindungen, wie die betreffenden Säurechloride. Die Bildung einer Ketonsäure aus Phtalsäureanhydrid und Natriumacetessigester, wie sie von A. Michael[14] angenommen wird, erscheint deshalb

12. Ann. 257, 298—321 (1890).
13. Haller. Bull. Soc. chim. (3) 15, 984 (1896).
14. loc. cit.

um so auffallender, als E. Fischer und H. Koch[15] fanden, daß Phtalylchlorid mit Natriumacetessigester nach der Gleichung

$$C_6H_4.C_2O_2Cl_2 + 2NaC_6H_9O_3 = 2NaCl + C_6H_{10}O_3 + C_6H_4.C_2O_2.C_6H_8O_3$$

unter Bildung von Phtalylacetessigester reagiert, dem nach den Untersuchungen von C. Bülow[16] nur die folgende asymmetrische Formel zukommen kann:



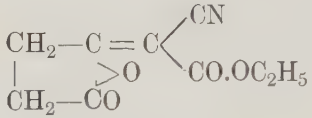
Ueber den Verlauf der Reaktion zwischen Bernsteinsäureanhydrid und Natriummalonester oder ähnlichen Natriumverbindungen liegen bis jetzt noch keine Beobachtungen vor, obwohl gerade diese von besonderem Interesse wären, da bekanntlich das Succinylchlorid imstande ist, sowohl asymmetrische, als symmetrische Derivate zu geben, so daß die Möglichkeit vorliegt, aus dem Bernsteinsäureanhydrid Succinylmalonester sowohl von der Formel

$$\begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \quad >C(COOC_2H_5)_2 \\ CH_2{-}CO \end{matrix}$$ als auch $$\begin{matrix} CH_2{-}C=C(CO.OC_2H_5)_2 \\ | \quad >O \\ CH_2{-}CO \end{matrix}$$

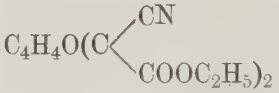
zu erhalten. Eine Verbindung, der die erstere Formel zukommen muß, wurde neuerdings von Scheiber[17] aus Succinylchlorid und Natriummalonester in ätherischer Lösung

15. Ber. d. d. chem. Ges. 16, 651 (1883).
16. Ann. 236. (1886).
17. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1318 (1909).

dargestellt. Ihre Struktur konnte durch Darstellung eines Dipyrazolonderivates sichergestellt werden. Andererseits gewann Th. Muller[18] durch Kondensation von Succinylchlorid mit Natriumcyanessigester eine Verbindung $C_9H_9O_4N$, der er in Analogie mit der aus Phtalylchlorid und Natriumcyanessigester gewonnenen die asymmetrische Struktur



zuzulegen geneigt ist; doch sagt er selbst, daß die endgültige Entscheidung über die Struktur einer eingehenderen Untersuchung vorbehalten werden müsse. Daneben entsteht bei dieser Reaktion noch ein Succinyldicyanessigester[19]



Nach den bisherigen Erfahrungen hätte man also, vorausgesetzt, daß keine Addition von Malonester an die Doppelbindung stattfand oder die Bromatome mit Natriummalonester reagierten, aus Dibrommaleinsäureanhydrid und Natriummalonester ein Produkt von der Formel $C_{11}H_{10}O_6Br_2$ erwarten sollen, das sich von einem Additionsprodukt um den Mindergehalt von 1 Molekül Wasser unterscheidet, und dem entweder die symmetrische Formel A oder die asymmetrische B zukommen mußte:

18. Compt. rend. 112. 1139—1141 (1891).
19. Muller, Compt. rend. 115, 953—955 (1892).

A. $\begin{matrix} Br.C-CO \\ \quad\| \quad >C(CO.OC_2H_5)_2 \\ Br.C-CO \end{matrix}$ B. $\begin{matrix} Br.C-C=C(CO.OC_2H_5)_2 \\ \quad\| \quad >O \\ Br.C-CO \end{matrix}$.

Das Experiment ergab indessen, daß tatsächlich eine Additionsverbindung des Malonesters an das Säureanhydrid ohne Austritt von Wasser entsteht:

$$C_4O_3Br_2 + C_7H_{12}O_4 = C_{11}H_{12}O_7Br_2.$$

Für diese lassen sich drei Formeln diskutieren:

I. $\begin{matrix} (CO.OC_2H_5)_2.CH.CBr-CO \\ \qquad\qquad\qquad\| \quad >O \\ \qquad\qquad\quad H.CBr-CO \end{matrix}$

II. $\begin{matrix} CBr-CO.CH(CO.OC_2H_5)_2 \\ \| \\ CBr-CO.OH \end{matrix}$

III. $\begin{matrix} \qquad\quad OH \\ \qquad\quad / \\ CBr-C-CH(CO.OC_2H_5)_2 \\ \| \quad >O \\ CBr-CO \end{matrix}$.

Nun ist zwar die Bildung eines Körpers von der Konstitution I aus dem Anhydrid einer Olefindikarbonsäure bis jetzt noch nicht beobachtet worden, wohl aber ist es gelungen, an die Ester derartiger ungesättigter Dikarbonsäuren Malonester oder ähnliche Verbindungen anzulagern[20-23]. Jedoch steht diese Formel nicht mit der Tatsache im Einklang,

---

20. A. Michael und O. Schulthess, J. pr. Ch. (2) 45. 55—63 (1892).

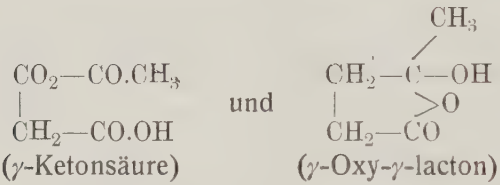
21. A. Michael, J. pr. Ch. 49, 20—25 (1894); 35, 349 (1897).

22. A. Michael und Freer, J. pr. Ch. (2) 43, 390—395 (1891).

23. P. Th. Muller, Compt. rend. 114, 1204—1207 (1892).

daß das Additionsprodukt zwei Wasserstoffatome gegen zwei Kaliumatome auszutauschen vermag und sich auch bei der Titration als zweibasische Säure erweist. Ferner erhält man durch Einwirkung von Semikarbazid das Monosemikarbazid der Dibrommaleinsäure, und bei der Einwirkung von Alkalien oder Säuren entstehen Dibrommaleinsäure und Malonester, alles Tatsachen, die mit der Formel I durchaus nicht in Einklang zu bringen sind.

Die außerdem möglichen Formeln II und III stehen zueinander in dem gleichen Verhältnis wie die beiden für Lävulinsäure aufgestellten desmotropen Formeln



Beide Formeln vermögen die Dibasizität zu erklären, da einerseits nach Bredt[24] dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe der γ-Oxy-γ-laktone saure Eigenschaften zukommen, andererseits aber auch das Wasserstoffatom in Acylmalonesterverbindungen saure Eigenschaften besitzt, so daß diese Sodalösungen zu zersetzen vermögen.

Zur Aufklärung der Konstitution der Verbindung wurde zunächst versucht, die Karbonylgruppe durch Phenylhydrazin zu charakterisieren, doch konnten hierbei keine einheitlichen Reaktionsprodukte gefaßt werden.

Bei der Einwirkung von Semikarbazid erhält man kein Derivat des Additionsproduktes mehr, sondern es entsteht,

24. Ann. 256, 314 (1890).

wie schon erwähnt, fast quantitativ die Dibrommaleinmonosemikarbazidsäure

$$\begin{array}{l} Br.C\text{—}CO.NH.NH.CO.NH_2 \\ \quad\| \\ Br.C\text{—}CO.OH \end{array}$$

Auch diese Reaktion vermag daher nicht die Entscheidung zwischen den beiden Formeln herbeizuführen. Ebensowenig waren Versuche, die Additionsverbindung zu verseifen und auf diesem Wege zu einer Ketontrikarbonsäure zu kommen, von Erfolg begleitet, da hierbei stets Spaltung in Dibrommaleinsäure und Malonester bezw. Malonsäure eintritt.

Ueberhaupt ist die Verbindung sehr wenig beständig. Sie erinnert in dieser Beziehung an den aus Phtalsäureanhydrid und Malonester erhaltenen Phtalylmalonester, der durch mehrstündiges Kochen mit Wasser in Phtalsäure und Malonester zerlegt wird[25]. Ebenso wird aus dem Phtalylacetessigester von E. Fischer und H. Koch schon bei längerem Kochen Phtalsäure abgespalten[26], während die von Michael aus Phtalsäureanhydrid und Acetessigester erhaltene Verbindung beim Erhitzen für sich oberhalb 100° in die Komponenten zerfällt[27]. Die aus Dibrommaleinsäureanhydrid und Malonester erhaltene Verbindung aber scheint noch zersetzlicher zu sein, denn schon beim Aufbewahren

---

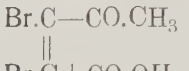
25. Wislicenus, Ann. 242, 31 (1887).

26. Bülow, loc. cit.

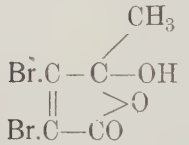
27. Michael, Am. chem. Journ. 9, 126 (1887). — J. pr. Ch. 35, 452 (1887).

wird sie nach einigen Wochen ölig und beginnt nach Malonester zu riechen.

Erst als die Verseifung mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung vorgenommen wurde, konnte die vollständige Abspaltung des Malonsäurerestes verhindert werden. Es wurde erwartet, daß man auf diese Weise zu der Verbindung



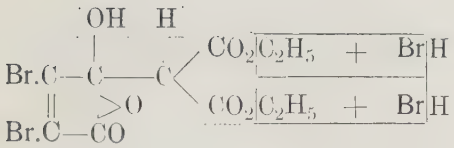
bezw. ihrer desmotropen Form



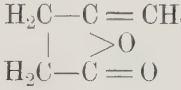
gelangen könnte. Tatsächlich werden auch die beiden Karboxäthylgruppen abgespalten; die entstehende Substanz unterscheidet sich jedoch von der erwarteten um den Mindergehalt von einem Molekül Wasser. Sie entsteht also nach der Gleichung:

$$C_5H_2O_3Br_2(CO.OC_2H_5)_2 + 2BrH = 2C_2H_5Br + 2CO_2 + H_2O + C_5H_2O_2Br_2.$$

Die Entstehung eines solchen Körpers würde sich auch mit den Formeln II und III, die für den Dibrommaleinylmalonester aufgestellt wurden, in Einklang bringen lassen. Die Entstehung aus dem γ-Oxy-γ-lacton (Formel III) würde sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen lassen.

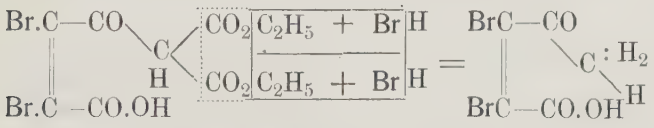


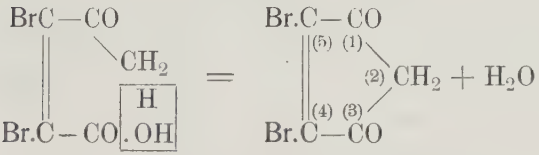
Die entstehende Verbindung müßte ein ungesättigtes γ-Lakton, also eine dem β-Lävulinsäureanhydrid (= β-Angelicalacton)[28]



entsprechende Verbindung sein.

Bei Zugrundelegung der Formel II würde sich die Bildung eines Cyclopentenderivates leicht erklären lassen,





während die Entstehung eines solchen aus einer Verbindung von der Formel III nur durch Aufspaltung des vorhandenen

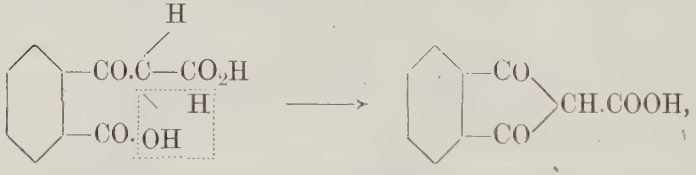
28. Wolff, Ann. 229, 250 (1885).

Lactonringes und darauffolgende Bildung des Pentamethylenringes, also nur in komplizierter, gezwungener Weise erfolgen könnte.

Nimmt man, wie in den letzteren Gleichungen, als Zwischenprodukt eine $\Delta^{\alpha,\beta}$-α,β-Dibromlävulinsäure an, so würde sich die Bildung des 4,5-Dibromcyclopenten-1,3-dion in ganz ähnlicher Weise vollziehen, wie sie von Wolff und Rüdel[29] bei dem Uebergang von Dibromlävulinsäure in Cyclopentendionderivate unter dem Einfluß von rauchender Schwefelsäure beobachtet wurde.

$$C_5H_6O_3Br_2 + SO_3 = C_5H_2O_2Br_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

In ähnlicher Weise, aber durch alkalische Kondensation vermögen auch andere γ-Ketonsäuren in 1,3-Diketone mit fünfgliedrigen Kohlenstoffringen überzugehen. So geht z. B. die Phtalylessigsäure mit Natriummethylat in das Dinatriumsalz der Diketohydrindenkarbonsäure über[30]



die sich ihrerseits leicht in Diketohydrinden verwandelt.

Die Eigenschaften der neuen Verbindung entsprechen vollständig denen des von Zincke und Rhode[31] dargestellten 1, 3-Diketo-4, 5-dichlor-R-penten:

29. Ann. 294, 183 (1897).

30. Gabriel und Neumann, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 953 (1893).

31. Ann. 299, 377 (1898).

$$\begin{array}{l} Cl.C{-}CO \\ \quad\| \quad >CH_2 \\ Cl.C{-}CO \end{array} .$$

Sie löst sich wie jenes in Alkalien und Ammoniak mit brauner Farbe, und aus der Lösung werden durch Säuren amorphe Flocken abgeschieden.

Eine Entscheidung über die Frage, ob hier ein ungesättigtes Lacton oder das Cyclopentendion vorliegt, mußte das Studium der Einwirkung von Brom bringen.

War die Verbindung das 1, 3-Diketo-4, 5-dibrom-R-penten, so konnte man erwarten, daß sich mindestens ein Wasserstoffatom in Stellung 2 leicht durch Brom substituieren ließ, und daß man so zu dem von Wolff und Rüdel[32] aus 2, 4, 4, 5-Tetrabromdiketopentamethylen durch Behandlung mit Natriumacetat dargestellten 2, 4, 5-Tribromdiketo-R-penten kommen konnte. Tatsächlich wirkt Brom auf den Körper unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein, jedoch konnte man bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom nur zu einem schwer trennbaren Gemenge (wahrscheinlich der Tri- und Tetrabromverbindung mit noch unverändertem Dibromkörper) kommen.

Werden jedoch zwei Mol. Brom verwandt, so werden beide Wasserstoffatome glatt durch Brom substituiert und es entsteht in guter Ausbeute ein Bromkörper von der Zusammensetzung $C_5O_2Br_4$. Dieser kann aber nach den bisherigen Erfahrungen nur das 2, 2, 4, 5-Tetrabrom-1, 3-diketo-R-penten sein[33]. Denn wäre die Verbindung $C_5H_2O_2Br_2$ ein

32. Ann. 294, 197 (1896).

33. Wolff und Rüdel, Ann. 294, 187 (1896).

ungesättigtes Lacton nach Art des β-Angelicalactons[34], so müßte sie wie dieses wohl imstande sein, ein Molekül Brom an die Doppelbindung zu addieren, ohne daß dabei Wasserstoff durch Brom substituiert wird (die Doppelbindung zwischen den beiden mit Brom verbundenen Kohlenstoffatomen kommt für diese Addition kaum in Betracht, da sie für Brom nur sehr wenig aufnahmefähig ist), während andererseits die Wasserstoffatome zwischen den Karbonylgruppen in 1, 3-Diketonen sich leicht substituieren lassen.

Die Ueberführung des Dibrommaleinylmalonesters in das Tetrabromcyclopentendion führt mithin zu dem Schluß, daß ihm die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} Br.C-CO.CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ \quad \| \\ Br.C-CO.OH \end{array}$$

zukommt. Jedoch muß die Frage offen gelassen werden, ob hier nicht ein Gemisch beider desmotropen Formen (Formel II und III[35]) vorliegt, denn die Ausbeute an Dibromcyclopentendion betrug trotz mannigfaltiger Aenderung der Versuchsbedingungen im günstigsten Falle nur 20 % der nach der Theorie zu erwartenden. Ferner ist der Schmelzpunkt des Dibrommaleinylmalonesters zwar ziemlich scharf, doch ist er ganz verschieden je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Bei langsamem Erhitzen schmilzt die Verbindung gewöhnlich bei 80-81°, bei schnellem Erhitzen dagegen erst bei 84-85°. Auch durch Auflösen in Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Ausäthern erhält man ein höher schmelzen-

34. Wolff, Ann. 229, 264 (1885).
35. Siehe S. 10.

des Produkt, das bei langsamem Erhitzen bei 89°, bei schnellem Erhitzen bei 93° schmilzt, während durch Auflösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Wasser der Schmelzpunkt wieder auf 80—81° herabgedrückt wird.

Um über den Mechanismus der Reaktion zwischen dem Anhydrid und Kaliummalonester Aufschluß zu erhalten, wurden die ursprünglichen Mengenverhältnisse, bei denen ein Mol. Anhydrid auf 2 Mol. Kalium und 2 Mol. Malonester verwendet wurden und eine Ausbeute von 50—60% resultierte, derart abgeändert, daß 1 Mol. Anhydrid auf 1 Atom Kalium und 1 Mol. Malonester einwirkte. Auch in diesem Falle tritt Reaktion ein, jedoch konnte in dem in viel geringerer Menge erhaltenen Oele keine Kristallisation erzielt werden. Wurden dagegen zwei Mol. Kalium und 1 Mol. Malonester auf 1 Mol. Anhydrid verwendet, so wurden etwa 40% der Theorie Dibrommaleinylmalonester erhalten.

Da bei dem ursprünglichen Versuche etwa die Hälfte des angewandten Malonesters wieder zurückerhalten werden kann, so würde sich der Prozeß am einfachsten folgendermaßen formulieren lassen:

$$\begin{array}{l} \mathrm{Br.C{-}CO} \\ \mathrm{\|\ \ >O} \\ \mathrm{Br.C{-}CO} \end{array} + \mathrm{K_2C}\begin{array}{l} \mathrm{CO_2C_2H_5} \\ \mathrm{CO_2C_2H_5} \end{array} = \begin{array}{l} \mathrm{Br.C{-}CO.CK}\begin{array}{l} \mathrm{CO_2C_2H_5} \\ \diagdown \\ \mathrm{CO_2C_2H_5} \end{array} \\ \mathrm{\|} \\ \mathrm{Br.C{-}CO.OK} \end{array}.$$

Vermutlich jedoch ist der Vorgang komplizierter und verläuft unter Bildung eines Zwischenproduktes, das nicht gefaßt werden konnte. Wenigstens deutet darauf die stark rote Färbung hin, die bei Zugabe des Anhydrids zum Kaliummalonester auftritt, die aber allmählich wieder verschwindet.

Der äußerlich sichtbare Verlauf ist mithin dem Verlauf der Reaktion zwischen Phtalsäureanhydrid und Natriummalonester[36], wobei auch zuerst Gelbfärbung auftritt, sehr ähnlich. In letzterem Falle mußte die Gelbfärbung dem Auftreten der Natriumverbindungen

$$C_6H_4.C_2O_2.[CNa(CO.OC_2H_5)_2]_2$$

zugeschrieben werden. Aehnliche Verbindungen wurden jedoch in unserem Falle nicht gefaßt.

Nachdem sich so gezeigt hatte, daß das Dibrommaleinsäureanhydrid mit Malonester anders reagiert, als die bis jetzt untersuchten Anhydride, lag es nahe, das Verhalten anderer Dikarbonsäureanhydride der aliphatischen Reihe zu untersuchen, doch hatten zahlreiche in dieser Richtung unternommene Versuche nur geringen Erfolg. Es zeigte sich dabei, daß Maleinsäureanhydrid und Brombernsteinsäureanhydrid mit Kaliummalonester in ganz ähnlicher Weise wie Maleinsäureanhydrid reagieren, wobei eine himbeerrote Färbung auftritt; jedoch konnten die als Reaktionsprodukte erhaltenen dicken Oele weder zur Kristallisation gebracht werden, noch ließen sie sich durch fraktionierte Destillation reinigen, ohne in die Komponenten zu zerfallen. Ein Versuch mit Maleinsäureanhydrid unter Verwendung des Methylesters der Malonsäure führte ebensowenig zu einem Resultate. Bernsteinsäureanhydrid scheint unter denselben Bedingungen nur langsam zu reagieren: es wurde zum größten Teil zurückerhalten.

Wohl aber gab das Dijodmaleinsäureanhydrid eine ganz entsprechende Verbindung

36. Wislicenus, loc. cit.

$$\begin{matrix} J.C{-}CO.CH(CO.OC_2H_5)_2 \\ \| \\ J.C{-}CO.OH \end{matrix},$$

die nicht weiter untersucht wurde, da sie sich ja jedenfalls ganz ähnlich dem Dibrommaleinylmalonester verhalten wird.

Schließlich wurde noch die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Dibrommaleinsäureanhydrid studiert, da die Möglichkeit vorhanden war, daß letzteres sich auch in dieser Reaktion von den anderen Anhydriden unterscheiden würde und man vielleicht zu der bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dibrommaleinylmalonester erwarteten Ketonsäure

$$\begin{matrix} Br.C{-}CO.CH_3 \\ \| \\ Br.C{-}CO.OH \end{matrix}$$

gelangen könnte. Solche Ketonsäuren werden bekanntlich bei der Reaktion zwischen Grignard-Verbindungen und Säureanhydriden wohl als Zwischenprodukte angenommen, sind jedoch noch nie gefaßt worden. Auch bei Dibrommaleinsäureanhydrid gelingt dies nicht, vielmehr verhält es sich wie die anderen Säureanhydride (Phtalsäureanhydrid[37], Kamphersäureanhydrid[38]): es entsteht ein Lacton von der Formel

$$\begin{matrix} Br.C{-}C(CH_3)_2 \\ \| \quad >O \\ Br.C{-}CO \end{matrix}.$$

---

37. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 735 (1904); 38, 240 (1905).

38. Vergl. Hahn, Ueber die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Dikarbonsäureanhydride. — Inaug.-Diss. Berlin 1907.

Faßt man das Resultat der vorliegenden Arbeit zusammen, so ergibt sich, daß es tatsächlich möglich ist, aus Dikarbonsäureanhydriden und Malonester unter Umständen zu Ketonsäuren zu gelangen, wenn auch nicht so allgemein, wie es nach der Behauptung Michaels[39] der Fall zu sein scheint. Ferner gelang es, eine neue Synthese von Pentamethylenderivaten aufzufinden, die von neuem zeigt, wie leicht sich diese zu bilden vermögen, eine Tatsache, die im Hinblick auf die v. Baeyersche Spannungstheorie nicht ohne Interesse ist.

Vielleicht gelingt es späterhin, die hier gemachten Erfahrungen auch auf Anhydride der Glutarsäurereihe zu übertragen und so zu Diketocyclohexanderivaten zu gelangen.

---

39. Siehe S. 8.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Dibrommaleinsäure.

$$\begin{array}{l} Br.C—CO.OH \\ \quad\| \\ Br.C—CO.OH \end{array}$$

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Dibrommaleinsäure dient am zweckmäßigsten die zuerst nach dem von Simonis[1] angegebenen, von R. Maas[2] verbesserten Verfahren aus Furfurol und Brom leicht zugängliche Mucobromsäure, die sich nach den Beobachtungen von Hendrixson[3] durch kalte rauchende Salpetersäure in Dibrommaleinsäure überführen läßt.

Man verfährt zweckmäßig folgendermaßen: 150 g fein pulverisierte, trockene Mucobromsäure werden nach Maßgabe des Gelöstwerdens in 66 ccm frische rauchende Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 unter Schütteln eingetragen, wobei man die Temperatur auf 30—40 ⁰ hält. Nachdem sich alles gelöst hat, überläßt man die Lösung bei derselben Temperatur etwa 12 Stunden sich selbst. Die Masse ist alsdann zu einem festen Kuchen langer, feiner, verfilzter

1. Ber. (1899) 32, 2085.

2. Diss. Berl. 1908: Zur Kenntnis der γ-Aldehydosäuren, speziell ihrer Anhydride.

3. Am. chem. Journ. (1890) 12, 326.

Nadeln erstarrt, die aus Dibrommaleinsäure bestehen und von der anhaftenden Salpetersäure durch Abpressen auf Ton befreit werden. Man erhält so ungefähr 140—153 g = 85 bis 90 % der Theorie.

Die so dargestellte Dibrommaleinsäure ist nicht absolut rein, sie enthält Spuren einer Beimengung, die jedenfalls aus dem Anhydrid besteht, denn die Kristalle schmelzen zwar im Kapillarrohr schnell erhitzt bei 124—126°, was den Angaben von Hill[4] (120—125°, 120—123°) Ciamician und Silber[5] (123—125°), Wislicenus[6] (123—123,5°) ungefähr entsprechen würde; jedoch zeigen die bisher ausgeführten Analysen (Kekulé[7], Hill[8]) einen zu hohen Bromgehalt. In der Tat erhält man ein bedeutend höher, nämlich bei 134—136°, in einem Falle bei 142° schmelzendes Produkt, wenn man die Auflösung der Mucobromsäure bei so niedriger Temperatur (etwa 25—30°) vornimmt, daß sich gerade alles löst, bei dieser Temperatur die Lösung stehen läßt, bis sich die Dibrommaleinsäure in langen Nadeln abscheidet, diese auf Ton abpreßt und im Vakuumexsikkator über Natronkalk von der anhaftenden Salpetersäure befreit.

Die Analyse einer so gewonnenen hochschmelzenden Substanz ergab die richtigen Resultate:

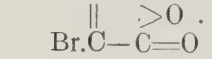
0,2563 g Subst.: 0,1641 g CO_2; 0,0171 g H_2O.
0,1131 g Subst.: 0,1558 g AgBr.

---

4. Ber. d. d. chem. Ges. (1880) 13, 734.
5. Ber. d. d. chem. Ges. (1887) 20, 2599.
6. Ann. (1888) 246, 85.
7. Ann. (1864) 130, 2.
8. l. c.

Für $C_4H_2O_4Br_2$:
Ber.: C 17,52; H 0,74; Br 58,38.
Gef.: C 17,46; H 0,75; Br 58,62.

Dibrommaleinsäureanhydrid.



Dibrommaleinsäureanhydrid läßt sich nach Hill[9] durch Destillation der Dibrommaleinsäure im Kohlensäurestrome darstellen. Die durch die teilweise Zersetzung bei der Destillation bedingten ziemlich großen Verluste lassen sich vermeiden, wenn man die Dibrommaleinsäure mit Acetylchlorid behandelt.

Werden 140 g Dibrommaleinsäure mit 200 g Acetylchlorid übergossen und ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, so tritt nach kurzer Zeit lebhafte Entwicklung von Salzsäuredämpfen ein, und die Kristalle gehen allmählich in Lösung. Nachdem man unter zeitweisem Umschütteln und zum Schluß durch gelindes Erwärmen alles gelöst hat, bringt man die Flüssigkeit in eine geräumige Kristallisierschale über Natronkalk. Nach etwa 36 Stunden ist das Acetylchlorid entwichen und die Masse zu großen, derben, schön ausgebildeten, schwach gelb gefärbten Kristallen erstarrt, die man durch Abgießen von der gelbgefärbten stark nach Eisessig riechenden Mutterlauge trennt. Die Kristalle werden zerrieben, auf Ton abgepreßt und aus

9. l. c.

der zwölffachen Menge Ligroin (vom Siedepunkt 90°) unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert.

Durch Abdunsten der Mutterlauge im Vakuumexsikkator über Natronkalk und Extraktion der erhaltenen Kristallmasse mit Ligroin lassen sich noch einige Gramm Anhydrid gewinnen, jedoch besteht der Hauptanteil derselben aus unveränderter Dibrommaleinsäure. — Die Gesamtausbeute beträgt etwa 110—120 g = 84—92% der Theorie.

Das Dibrommaleinsäureanhydrid bildet große, weiße, glänzende Nadeln, die im Kapillarrohr erhitzt, bei 118—119° schmelzen.

Dijodmaleinsäureanhydrid.

Zu einer Lösung von 50 g Dibrommaleinsäureanhydrid in 320 ccm sorgfältig über Chlorkalzium destilliertem Aceton werden 130 g (über 4 Mol.) Jodnatrium in 4 Portionen gegeben. Hierbei färbt sich die Lösung unter geringfügiger Erwärmung tiefbraunrot, während sich feinpulvriges Bromnatrium ausscheidet. Zwischen der Zugabe der einzelnen Portionen wird jedesmal kurz zum Sieden erhitzt. Nachdem alles eingetragen ist, erhält man noch 2 Stunden im Sieden, kühlt in Eis und filtriert von dem abgeschiedenen Kristallpulver ab. Wird nunmehr das Aceton im Vakuum vollständig verdunstet, so hinterbleibt eine braungefärbte, mit Schmiere durchsetzte Kristallmasse, die viel Jodnatrium enthält und auf Ton abgepreßt wird. Nach 24stündigem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure werden die

Kristalle im Soxlethapparat solange mit absolutem Aether extrahiert, bis dieser nicht mehr gelb abläuft. Hierauf wird das Extraktionsmittel im Vakuum verdunstet und das zurückbleibende, noch mit Jod und Schmiere verunreinigte Dijodmaleinsäureanhydrid aus Ligroin vom Siedepunkt 90° (10 Volumenteile auf 1 Gewichtsteil) umkristallisiert. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren ist das Produkt rein. Die Ausbeute beträgt etwa 30 g = 45 % der Theorie. Wurden geringere Quantitäten verarbeitet, so stiegen die Ausbeuten bis zu 65 % der Theorie.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1958 g Subst.: 0,1000 g CO_2; 0,0052 g H_2O.

0,1375 g Subst.: 0,1850 g AgJ.

Für $C_4O_3J_2$:

Ber.: C 13,72; H 0,00; J 72,57.

Gef.: C 13,93; H 0,30; J 72,73.

Das Dijodmaleinsäureanhydrid kristallisiert aus Ligroin in glänzenden gelben Nadeln, die im Kapillarrohr erhitzt, bei 116,5—118° schmelzen. Es ist leicht löslich in Aether (beim Abdunsten erhält man es hieraus in grätenartig angeordneten Nadeln), Essigester und Methylal, schwer dagegen in Benzol und niedrigsiedendem Petroläther. In Ligroin (Siedepunkt 90°) löst es sich in der Kälte ziemlich schwer, beim Siedepunkt etwa in 10 Teilen. Von Methylalkohol wird es schon in der Kälte leicht unter Erwärmung aufgenommen. Es tritt dabei Zersetzung ein (siehe unten).

Verhalten von Dibrommaleinsäureanhydrid gegen Methylalkohol. Entstehung der Estersäure.

$$\begin{array}{l} Br.C—CO.OCH_3 \\ \quad \| \\ Br.C—CO.OH \end{array}$$

2 g Dibrommaleinsäureanhydrid werden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, wobei die Temperatur der Lösung etwa auf Handwärme steigt. Nach dem Abdunsten des Methylalkohols im Vakuum hinterbleibt eine Kristallmasse von wachsartiger Konsistenz, die auf Ton abgepreßt, bei 62—63^0 schmilzt. Die Kristalle lassen sich durch einmaliges Umkristallisieren aus sehr viel Petroläther reinigen. Man erhält sie alsdann als lange, feine Nadeln, die bei 78—79^0 schmelzen.

0,2016 g Subst.: 0,1529 g CO_2; 0,0271 g H_2O.
0,2018 g Subst.: 0,2642 g AgBr.
Für $C_5H_4O_4Br_2$:
Ber.: C 20,84; H 1,40; Br 55,54.
Gef.: C 20,68; H 1,50; Br 55,71.

Verhalten von Dijodmaleinsäureanhydrid gegen Methylalkohol.

Beim Uebergießen von Dijodmaleinsäureanhydrid mit möglichst wenig Methylalkohol tritt unter Erwärmung ebenfalls Lösung ein. Nach dem Verdunsten hinterbleibt eine strahlige Kristallmasse, die auf Ton gebracht bei 79—81^0 schmilzt. Die Ausbeute an diesem fast reinen Produkt beträgt ungefähr 80$^0/_0$. Zur völligen Reinigung kann man es aus sehr viel Petroläther umkristallisieren. Man erhält es daraus in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 80 bis

80,5°, die sich beim Aufbewahren violett färben. Dieselben sind leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester und Methylal, schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

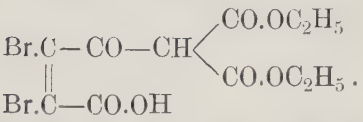
0,1968 g Subst.: 0,1148 g CO_2; 0,0228 g H_2O.

Für $C_5H_4O_4J_2$:

Ber.: C 15,71; H 1,06; J 66,48.

Gef.: C 15,91; H 1,30.

Einwirkung von Malonester auf Dibrommaleinsäureanhydrid. Entstehung der Verbindung



10 g metallisches Kalium (2 Mol.) werden in möglichst wenig (etwa 80—90 ccm) absolutem Alkohol gelöst und zu dem mit etwa 600 ccm absolutem (über Natrium getrockneten) Aether verdünnten Kaliumäthylat eine Mischung von 42 g Malonester (2 Mol.) mit 600 ccm absolutem Aether gegeben. Nachdem man durch 1—2 Stunden langes Schütteln eine möglichst gleichmäßige Suspension von Kaliummalonester dargestellt hat, gibt man 32,8 g Dibrommaleinsäureanhydrid (= 1 Mol.) in etwa 600 ccm Aether gelöst in einigen Portionen unter Schütteln hinzu. Die Suspension färbt sich beim Zugeben des Anhydrids sofort rosa und es ist auch eine geringe Erwärmung des Gemisches bemerkbar. Nachdem man die Mischung über Nacht geschüttelt hat, wobei sie wieder eine hellere Farbe annimmt, wird sie in Eis gekühlt und der Niederschlag durch Zugabe von Eisstückchen und wenig Eiswasser in Lösung gebracht. Hierauf wird die hellrotbraun gefärbte, alkalisch reagierende

Lösung von dem nur schwach gefärbten Aether getrennt, alsdann sofort mit der berechneten Menge eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und das beim Ansäuern ausfallende schwach gefärbte, schwerbewegliche Oel mit Aether extrahiert. Es empfiehlt sich, diese Operation möglichst schnell und in der Kälte vorzunehmen. Man trocknet den Aetherextrakt mit geglühtem Glaubersalz, filtriert und läßt das Filtrat im Vakuum verdunsten. Das zurückbleibende Oel erstarrt nach der Entfernung der letzten Aetherreste allmählich zu einer hellgelben Kristallmasse, die man von einer öligen Beimengung durch Absaugen und Abpressen auf Ton trennt. Man erhält so 32 g schön weiße Kristalle, die bei 84,5—86° schmelzen. Zur Reinigung löst man sie in 45 ccm kaltem Methylalkohol und versetzt vorsichtig mit etwa 55 ccm Wasser. Man erhält so zunächst ein Oel, das durch Reiben oder Schütteln leicht kristallinisch wird. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt beträgt 28,5 g = 50% der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2199 g Subst.: 0,2578 g CO_2; 0,0580 g H_2O.

0,1785 g Subst.: 0,1606 g AgBr.

Für $C_{11}H_{12}O_7Br_2$:

Ber.: C 31,73; H 2,91; Br 38,44.

Gef.: C 31,97; H 2,95; Br 38,29.

Der Dibrommaleinylmalonester kristallisiert in kleinen, rhombischen Blättchen, die im Kapillarrohr schnell erhitzt, bei 80—81° schmelzen[10]. Er ist in Alkohol, Aceton, Eis-

10. Löst man das aus Methylalkohol mit Wasser ausgefällte Produkt vom Smp. 80—81° in verdünnter Kalilauge, fällt mit Säure,

essig und Essigester leicht löslich, wenig in Benzol, schwer in Wasser, Petroläther und Ligroin; von kalter Kalilauge und Sodalösung wird er leicht aufgenommen, seine wässrige Lösung reagiert sauer.

Beim Aufbewahren nimmt die Verbindung bald einen Geruch nach Malonester an und wird schmierig. Ein längere Zeit aufgehobenes Präparat zerfloß schließlich vollständig zu einem hellgelben nach Malonester riechenden, schwer beweglichen Oel.

Gibt man zu einer Lösung der Substanz in Alkohol etwas Eisenchlorid, so erhält man eine schwach rötliche Färbung, die jedoch ausbleibt, wenn man die Lösung vorher kurz aufkocht.

Der Dibrommaleinmalonester läßt sich mit Phenolphtalein als zweibasische Säure titrieren:

0,2086 g Subst.: 10,87 ccm $^1/_{10}$ n.KOH (ber. für 2 Mol. KOH: 10,2 ccm).

Zur Darstellung des Kaliumsalzes wird eine eiskalte konzentrierte methylalkoholische Lösung des Dibrommaleinylmalonesters mit der auf $2^1/_2$ Mol. berechneten Menge kalter $25\,^0/_0$iger methylalkoholischer Kaliumhydroxydlösung vermischt. Die Mischung färbt sich sofort schwach gelb, und bald beginnt das Kaliumsalz sich in weißen, gut ausgebildeten, rhombischen Kristallen abzuscheiden. Diese werden an der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Methylalkohol

---

äthert das ausfallende Oel aus, trocknet mit Natriumsulfat und verdunstet den Aether, so erhält man ein Produkt, das wie das Rohprodukt höher schmilzt, nämlich bei 89° oder bei sehr schnellem Erhitzen bei 93°.

gewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet.

0,3556 g Subst.: 0,1230 g K_2SO_4.

Für $C_{11}H_{10}O_7Br_2K_2$:

Ber.: K 15,53.

Gef.: K 15,91.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht, nicht ganz so leicht in Methylalkohol löslich. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung fällt zuerst ein Oel aus, das bald zu Kristallen vom Schmelzpunkt 65—66° erstarrt und hauptsächlich aus der ursprünglichen Verbindung besteht. Die ursprünglich weiße Farbe des Salzes geht schon bei 12 stündigem Trocknen im Vakuum über Chlorkalzium in schwach rosa über, über konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich in der gleichen Zeit rostbraun. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Vakuum verwandelt es sich in eine braune Schmiere.

Einwirkung von Kaliummalonester auf Dijodmaleinsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} J.C—CO.CH(CO.OC_2H_5)_2 \\ \| \\ J.C—CO.OH \end{matrix}$$

0,6 g Kalium werden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst, das Kaliumäthylat mit über Natrium getrocknetem Aether etwas verdünnt und in eine Mischung von 1,6 g Malonester mit 40 ccm wasserfreiem Aether gegossen. Zu der erhaltenen Suspension von Kaliummalonester werden 2,8 g Dijodmaleinsäureanhydrid, ebenfalls in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, hinzugefügt, wobei die Mischung

flüssiger wird und sich rosa färbt. Nach etwa 12stündigem Stehen ist sie wieder farblos geworden. Sie wird hierauf noch weitere 10—12 Stunden zum Sieden erhitzt und dann wie bei dem vorhergehenden Präparat aufgearbeitet, wobei sich bei der Eiszugabe der Niederschlag mit tiefroter Farbe löst. Der von der alkalischen Lösung abgehobene Aether hinterläßt nach dem Verdunsten ein ganz schwach gefärbtes, leicht bewegliches Oel, das intensiv nach Malonester riecht. Das beim Ansäuern der wässrigen Lösung ausfallende Oel wird ausgeäthert und erstarrt nach dem Abdunsten des Aethers zu einer gelblich gefärbten Kristallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton fast weiß wird und bei 82—85° schmilzt. Sie wurde zur Reinigung in Methylalkohol gelöst und daraus vorsichtig mit Wasser ausgefällt; alsdann schmolz sie bei 73°.

0,2019 g Subst.: 0,1897 g CO_2; 0,0423 g H_2O.

0,1020 g Subst.: 0,0957 g AgJ.

Für $C_{11}H_{12}O_7J_2$:

Ber.: C 25,88; H 2,37; J 49,79.

Gef.: C 25,62; H 2,34; J 50,71.

Die Substanz bildet weiße rhombische Kristalle, deren spitze Ecken oft abgeschnitten sind. Beim Verdunsten ihrer Lösung in Aceton erhält man sie in 6seitigen, stumpfen Pyramiden. Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln entspricht annähernd der der entsprechenden Bromverbindung.

Versuche zur Verseifung des Malonesteradditionsproduktes.

1. mit 1 n-Kalilauge.

1 g wurde in 7,2 ccm 1 n-Kalilauge (= 3 Mol.) gelöst

und die schwachgelbe Lösung 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Sie färbte sich dabei dunkel, und es schied sich ein farbloses nach Malonester riechendes Oel ab, das durch Ausäthern entfernt wurde. Die wässrige Lösung wurde angesäuert, wobei sie sich hellgelb färbte, und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben bei 118—120° schmelzende Kristalle, die durch Behandeln mit Acetylchlorid in Dibromaleinsäureanhydrid verwandelt werden konnten, also zweifellos aus Dibrommaleinsäure bestanden.

Bei einem Versuch, der bei 0° ausgeführt wurde, ließ sich nach 15 Stunden nur das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

2. mit methylalkoholischer Kalilauge.

Durch Einwirkung von 25%iger methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur wurden nach 8 Tagen Malonester und Kristalle vom Schmelzpunkt 122—124° erhalten, die wiederum lediglich aus Dibrommaleinsäure bestanden.

Einwirkung von Semikarbazid auf das Malonesteradditionsprodukt.

1,8 g Dibromaleinylmalonester werden in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 Molekülen freiem Semikarbazid in möglichst wenig Methylalkohol vermischt. Es scheiden sich alsbald Kristallwarzen ab, die nach 18stündigem Stehen abfiltriert werden, und deren Menge 1,2 g beträgt. Man löst sie in wenig Wasser, filtriert von etwaigen Verunreinigungen ab und säuert die abfiltrierte

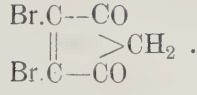
Lösung mit verdünnter Salzsäure an. Die sich alsbald abscheidenden Kristalle werden mit wenig Wasser gewaschen; die Ausbeute beträgt 0,8 g. — Die so erhaltene Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines Monosemikarbazids der Dibrommaleinsäure, sie schmilzt bei 230° unter Zersetzung, nachdem sie schon bei 220° sich zu bräunen beginnt.

0,1573 g Subst.: 0,1077 g CO_2; 0,0217 g H_2O.
0,1469 g Subst.: 16,2 ccm N (21°, 760,5 mm).
0,1563 g Subst.: 0,1807 AgBr.

Für $C_5H_5O_4N_3Br_2$:

Ber.: C 18,23; H 1,51; N 12,72, Br 49,17.
Gef.: C 18,67; H 1,54; N 12,62; Br 49,17.

Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig. Entstehung des Dibromcyclopenten-dion.



10 g Dibrommaleinylmalonester werden mit 5 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (Kahlbaum) im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Es tritt hierbei vollständige Mischung ein und die Lösung ist nur schwach gelb gefärbt. Bald beginnt eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung und die Flüssigkeit färbt sich allmählich immer dunkler. Nach 3 Stunden wird das Erhitzen unterbrochen und die Röhre in einer Kältemischung abgekühlt, wobei sich aus der schwachbraunen Flüssigkeit allmählich schön glänzende Kristallblättchen abscheiden. Nachdem die Abscheidung in 1—2 Stunden vollständig geworden ist, öffnet

man das Rohr; hierbei entweichen reichliche Mengen von Kohlendioxyd und es macht sich deutlich der Geruch nach Bromäthyl bemerkbar. Die Kristalle werden von der Mutterlauge durch Abgießen und Abpressen auf Ton getrennt. Die Ausbeute beträgt ca. 1,2 g = 20 % der Theorie. Zur Analyse wird die Substanz durch 1—2 maliges Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt.

0,1505 g Subst.: 0,1319 g CO_2; 0,0115 g H_2O.

0,1260 g Subst.: 0,1878 g AgBr.

Für $C_5H_2O_2Br_2$:

Ber.: C 23,62; H 0,79; Br 62,98.

Gef.: C 23,90; H 0,85; Br 63,43.

Die Verbindung kristallisiert in schwach gelb gefärbten, perlmutterglänzenden Blättchen von rhombischem Habitus, die bei 157—158° schmelzen. Sie ist in Wasser schwer löslich, in Methyl- und Aethylalkohol in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Ligroin, reichlicher in warmem Ligroin. Von Soda, kaustischem Alkali und Ammoniak wird sie mit tief rotbrauner Farbe aufgenommen, Salzsäure fällt aus diesen Lösungen einen amorphen, flockigen, braunen Niederschlag; bei 100° läßt sie sich sublimieren.

Einwirkung von Brom auf Dibromcyclopenten-dion. Entstehung von Tetrabromcyclopenten-dion.

$$\begin{matrix} Br.C-CO \\ \| \quad >CBr_2 \\ Br.C-CO \end{matrix} .$$

0,7 g Dibromcyclopenten-dion werden bei Zimmer-

temperatur in möglichst wenig Chloroform gelöst, 0,9 g Brom (= 2 Mol.) hinzugefügt und die Mischung im zerstreuten Tageslicht sich selbst überlassen. Bald entwickelt sich Bromwasserstoff und die Lösung färbt sich heller. Nach etwa dreitägigem Stehen wird die schwachgefärbte Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei schwach gelb gefärbte, gut ausgebildete Kristallnadeln zurückbleiben, die im Kapillarrohr erhitzt, bei 140—143° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1,05 g (statt 1,13 g der Theorie).

Zur Reinigung wurde die Verbindung zweimal aus Ligroin (vom Siedepunkt 90°) umkristallisiert.

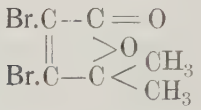
0,2030 g Subst.: 0,1082 g CO_2; 0,0027 g H_2O.
0,1683 g Subst.: 0,3075 g AgBr.

Für $C_5O_2Br_4$:
Ber.: C 14,57; H 0,00; Br 77,66.
Gef.: C 14,54; H 0,15; Br 77,75.

Im Kapillarrohr erhitzt, schmilzt der Bromkörper bei 143—144°. Er löst sich in kalter verdünnter Natronlauge nur wenig, leichter beim Erwärmen mit schwach brauner Färbung. Wahrscheinlich tritt beim Erwärmen Zersetzung ein, denn es macht sich ein eigentümlich stechender Geruch bemerkbar. In verdünntem wässrigen Ammoniak löst sich die Substanz mit schwach karmoisinroter Farbe; beim Ansäuern wird die Lösung entfärbt.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Dibrommaleinsäureanhydrid.

Entstehung von Dimethyldibrommaleinid.



Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (aus 7,61 g Magnesium und 33,4 g Methyljodid) in etwa 300 ccm absolutem Aether läßt man unter Eiskühlung und häufigem Schütteln eine Lösung von 20 g Dibrommaleinsäureanhydrid in etwa 200 ccm über Natrium getrocknetem Aether zutropfen, wobei sofort ein braungefärbtes Oel ausfällt. Nachdem man im Verlaufe von etwa $1^1/_2$ Stunden die gesamte Anhydridlösung hat zufließen lassen, läßt man noch eine weitere halbe Stunde in Eiswasser stehen.

Kühlt man das Reaktionsgemisch durch eine Kältemischung gut ab, so wird das am Boden liegende Oel alsbald kristallinisch und aus dem darüberstehenden Aether schießen bis zu 5 cm lange, schön ausgebildete Kristallnadeln an, die ebenso wie das am Boden befindliche Oel jedenfalls aus der Magnesiumadditionsverbindung bestehen.

Unter sorgfältiger Kühlung wird diese durch Zusatz von eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, alsdann die ätherische Schicht von der sauren wässrigen abgehoben und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus der durch Zinkstaub von Jod befreiten, fast farblosen Lösung erhält man nach dem Verdunsten des Aethers im Vakuum bei Zimmertemperatur

mit viel tiefdunkelbrauner, fast schwarz gefärbter Schmiere durchsetzte Kristalle. Zur Reinigung werden diese zweckmäßig zuerst mit 50 %iger Essigsäure in einer Reibschale verrieben und durch Absaugen von der so gelösten Schmiere getrennt. Alsdann kristallisiert man einmal aus 50 %iger Essigsäure um. Man erhält so etwa 7—8 g (= 33—38 % der Theorie) eines ausgezeichnet kristallisierten, fast farblosen Produktes, das im Kapillarrohr erhitzt, bei 120° zu sintern beginnt und unscharf von 122–125° schmilzt. — Die Reinigung dieser unter dem Mikroskop ganz einheitlich erscheinenden Substanz ist ziemlich schwierig. Erst durch viermaliges Umkristallisieren aus wenig Benzol und weiteres fünfmaliges Umkristallisieren aus Ligroin konnte sie rein erhalten werden.

0,1755 g Subst.: 0,1715 g CO_2, 0,0382 g H_2O.
0,1842 g Subst.: 0,2558 g AgBr.

Für $C_5H_6O_2Br_2$:
Ber.: C 26,67; H 2,24; Br 59,24.
Gef.: C 26,65; H 2,43; Br 59,10.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 129—130°. Sie kristallisiert in derben, harten, zuweilen treppenartig angeordneten Parallelepipeden. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, von konzentrierten Alkalien wird sie allmählich aufgenommen, von stark verdünnten ($^1/_2$ norm.) dagegen auch beim Erwärmen nur langsam, wobei allem Anschein nach eine teilweise Zersetzung eintritt, denn es macht sich ein unangenehm stechender Geruch bemerkbar. Aus der

alkalischen Lösung wird sie auch in starker Verdünnung durch Säuren langsam wieder ausgefällt. Sie ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und läßt sich bei Wasserbadtemperatur leicht sublimieren, ihre Dämpfe besitzen einen angenehmen gewürzigen, an Pfefferminz erinnernden Geruch.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Chemischen Institute der Universität im Juni 1908 begonnen und im Februar 1910 zu Ende geführt.

Herrn Professor Dr. Otto Diels, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, spreche ich für die fortgesetzte liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung der Versuche meinen herzlichsten Dank aus, ebenso sei es mir erlaubt, dem Direktor des Instituts, Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. E. Fischer, für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse zu danken.

Lebenslauf.

Am 16. März 1886 wurde ich, Martin Reinbeck, als Sohn des Apothekers Gustav Reinbeck und seiner Ehefrau Marie, geb. Kirchner zu Torgau (Prov. Sachsen) geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Von Ostern 1895 bis Ostern 1904 besuchte ich das humanistische Gymnasium meiner Vaterstadt, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie und besuchte im Sommersemester 1904 die Universität zu Freiburg i. B., danach vom Wintersemester 1904|05 bis zum Sommersemester 1907 die Universität zu München, wo ich am 4. Juni 1907 das Verbandsexamen bestand Seit dem Wintersemester 1907|08 bin ich an der Universität zu Berlin inskribiert, in deren chemischem Institute die vorliegende Arbeit von Juni 1908 bis Februar 1910 ausgeführt wurde.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten: in Freiburg i. B.: Baumgarten, Kiliani, Loewy; in München: v. Baeyer, Dieckmann, Dimroth, Furtwängler, Gaupp, Giesenhagen, Goebel, v. Groth, Hofmann, Piloty, Prandtl, Röntgen, Rothpletz, Sand, Voll, Weinschenk; in Berlin: Diels, E. Fischer, Hahn, Nernst, Pschorr, Riehl, Rubens, Wehnelt, Wichelhaus.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 7. Juli 1910.